

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C04B 14/06, 30/02, B32B 27/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/32709 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Juli 1998 (30.07.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00329 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 1998 (22.01.98) (30) Prioritätsdaten: 197 02 240.5 24. Januar 1997 (24.01.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCH- LAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWERTFEGGER, Fritz [DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt (DE). SCHMIDT, Marc [DE/DE]; Rauenthaler Weg 33, D-60529 Frankfurt am Main (DE). FRANK, Dierk [DE/DE]; Hom- burger Strasse 11a, D-65719 Hofheim (DE). (74) Anwälte: MAI, Peter usw.; John-F.-Kennedy Strasse 4, D-65189 Wiesbaden (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, JP, KR, MX, NO, PL, SI, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: MULTILAYER COMPOSITE MATERIALS WITH AT LEAST ONE AEROGEL-CONTAINING LAYER AND AT LEAST ONE OTHER LAYER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND THEIR USE (54) Bezeichnung: MEHRSCHICHTIGE VERBUNDATERIALIEN, DIE MINDESTENS EINE AEROGELHALTIGE SCHICHT UND MINDESTENS EINE WEITERE SCHICHT AUFWEISEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE IHRE VERWENDUNG (57) Abstract Multilayer composite materials with at least one aerogel-containing layer and at least one other layer, a process for producing the same and their use are disclosed. The aerogel-containing layer(s) further contain at least one binder. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft mehrschichtige Verbundmaterialien, die mindestens eine aerogelhaltige Schicht und mindestens eine weitere Schicht aufweisen, wobei die mindestens eine aerogelhaltige Schicht noch mindestens ein Bindemittel enthält, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Mehrschichtige Verbundmaterialien die mindestens eine aerogelhaltige Schicht und mindestens eine weitere Schicht aufweisen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft neuartige, mehrschichtige Verbundmaterialien beliebiger Formgebung mit sehr hohem Wärmedämmvermögen und/oder Körper- und Trittschalldämmvermögen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

Konventionelle Wärmedämmstoffe bzw. Körper- und Trittschalldämmstoffe auf Basis von Polystyrol, Polyolefinen und Polyurethanen werden unter Verwendung von Treibmitteln, wie z.B. FCKW's, CO₂ oder Pentan hergestellt. Das in den Zellen des Schaumstoffs eingeschlossene Treibmittel ist für das hohe Dämmvermögen verantwortlich. Derartige Treibmittel belasten jedoch die Umwelt, da sie langsam in die Atmosphäre entweichen.

Andere Körperschall- und Trittschalldämmstoffe auf Basis von Mineral- oder Glasfaserwolle können bei ihrer Herstellung, Montage und Demontage sowie während der Dauer ihres Einsatzes Fasern und/oder Faserbruchstücke emittieren. Dies führt zu einer Belastung der Umwelt und der Menschen, die mit diesen Stoffen umgehen bzw. ihnen ausgesetzt sind.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60 % und Dichten unter 0,6 g/cm³, sind je nach Herstellungsverfahren transparent, transluzent oder opak und weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf. Sie finden deshalb Anwendung als Wärmeisulationsmaterial, wie z. B. in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

2

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne fallen Aerogele im engeren Sinn, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes weitestgehend entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel vielfach auch als Xerogel.

Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinn von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel".

Verschiedene Verfahren zur Herstellung von Aerogelen durch über- bzw. unterkritische Trocknung werden z.B. in der EP-A-0 396 076, der WO 92/03378, der WO 94/25149, der WO 92/20623 und der EP-A-0 658 513 offenbart.

Die durch überkritische Trocknung erhaltenen Aerogele sind im allgemeinen hydrophil oder nur kurzzeitig hydrophob, wohingegen unterkritisch getrocknete Aerogele bedingt durch ihre Herstellung (im allgemeinen Silylierung vor der Trocknung) dauerhaft hydrophob sind.

Darüber hinaus lassen sich Aerogele grundsätzlich auch in anorganische und organische Aerogele unterteilen, wobei anorganische Aerogele schon seit 1931 bekannt sind (S.S.Kistler, Nature 1931, 127, 741) und wohingegen organische Aerogele aus den unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien, z.B. aus Melaminformaldehyd, erst seit einigen Jahren bekannt sind (R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221).

Darüber hinaus kann man aerogelhaltige Verbundmaterialien prinzipiell in opake und transparente/transluzente Verbundmaterialien unterteilen. Sie werden vor allem aufgrund ihrer geringen Wärmeleitung als Wärmedämmmaterialien eingesetzt.

Opake, aerogelhaltige Verbundmaterialien werden beispielsweise in der EP-A-0 340 707, der EP-A-0 667 370, der WO 96/12683, der WO 96/15997 und der WO 96/15998 offenbart. Diese Verbundmaterialien enthalten zum Teil zwar transparente Aerogel-Granulate, die zusätzlichen Komponenten sind jedoch opak, wodurch die Systeme insgesamt opak sind.

Transparente, aerogelhaltige Verbundmaterialien werden in der deutschen Patentanmeldung P 196 34 109.4 beschrieben. Dabei werden Aerogel-Partikel mit Hilfe von transparentem und/oder transluzentem Kunststoff als Bindemittel zu einem beliebigen Formkörper verbunden.

Darüber hinaus wird ein transparenter Aerogel-Verbundstoff in der DE-A-44 30 642 und der DE-A-44 30 669 offenbart. Ein solcher Verbundstoff liegt beispielsweise in Form einer Matte vor, die Aerogel und darin verteilte Fasern enthält, wobei die Aerogel-Bruchstücke durch die Fasern zusammengehalten werden. Obgleich mit solchen transparenten Materialien gute Ergebnisse erzielt wurden, bleiben Nachteile preislicher Art sowie die Notwendigkeit die Systeme in einem Schritt herzustellen.

Ein transparentes Bauelement mit mindestens zwei parallel angeordneten Scheiben aus transparentem Material, in deren Zwischenraum sich faserverstärkte Aerogelplatten bzw. -matten befinden, wird z.B. in der deutschen Patentanmeldung 195 07 732.6 offenbart. Durch diese Maßnahme wird die Stabilität des Systems wesentlich erhöht, der komplizierte Aufbau und

der hohe Preis bleiben jedoch bestehen.

Eine Alternative zu den aerogelhaltigen Verbundstoffen wird in der CA-C-1 288 313, der EP-A-018 955 und der DE-A 41 06 192 beschrieben. Gemäß diesen Schriften werden Aerogelmonolithe zwischen Glasscheiben gebracht, um die Isolationswirkung durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des Aerogels zu verbessern und/oder die Schallschwächung solcher Scheiben zu verbessern.

Auf diese Weise lassen sich zwar annähernd glasklare, transparente Scheiben erzielen, doch ist wegen der geringen mechanischen Stabilität der Aerogele der Aufwand zur Herstellung entsprechend großer Monolithe zu hoch, um solche Glasscheiben in größerem Umfang einsetzen zu können.

Ferner sind mit Aerogel gefüllte Vakuum Panel Systeme bekannt, wie z.B. in der EP-A-0 468 124, der EP-A- 0 114 687 und der DE-A-33 47 619 offenbart.

Der Nachteil der Vakuum Panel Systeme ist jedoch, daß sie nicht mehr nachträglich am Ort der Verwendung in Form oder Größe verändert werden können.

Die oben beschriebenen, literaturbekannten, aerogelhaltigen Verbundmaterialien weisen zwar eine geringe Wärmeleitfähigkeit auf, jedoch muß der Anteil der Aerogel-Partikel sehr hoch sein, um Wärmeleitfähigkeiten $< 50 \text{ mW/mK}$ zu realisieren. Dadurch sind solche Systeme sehr anfällig gegenüber mechanischer Belastung, was ihre Einsatzfähigkeit sehr einschränkt. Ferner sind sie aufgrund der hohen Kosten, die mit dem Aerogel verbunden sind, sehr teuer. Darüber hinaus werden die Oberflächen solcher Verbundmaterialien und deren Eigenschaften sehr stark vom Aerogel bestimmt, da dieses mehr oder weniger gleichmäßig über das ganze System verteilt ist. Dadurch müssen diese Verbundmaterialien oftmals kaschiert werden, um eine leichte Verarbeitung mit anderen Komponenten im entsprechenden Anwendungsfeld zu gewährleisten. Damit sind jedoch im

allgemeinen zusätzliche Herstellungsschritte verbunden.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein aerogelhaltiges, wärmedämmendes Verbundmaterial zu entwickeln, das einfach, sowie in beliebiger Form und Größe hergestellt werden kann, und nicht die oben beschriebenen Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Systeme aufweist.

Darüber hinaus war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein aerogelhaltiges Verbundmaterial zu entwickeln, das bei gleichem Anteil an Aerogel eine bessere Wärmedämmung, d.h. eine geringere Wärmeleitfähigkeit bzw. bei geringerem Anteil an Aerogel eine vergleichbare Wärmedämmung wie herkömmliche Verbundsysteme aufweist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines aerogelhaltigen, wärmedämmenden Verbundmaterials, das darüber hinaus auch körper- und/oder trittschalldämmende Eigenschaften besitzt.

Im Rahmen dieser Schrift wird unter Körperschall sich in festen Stoffen ausbreitender Schall verstanden. Unter Trittschall wird der Schall verstanden, der z.B. beim Begehen einer Decke oder Verrücken von Stühlen als Körperschall entsteht und teilweise als Luftschall abgestrahlt wird (Firmenschrift der Rhinolite Dämmstoffe GmbH; Technische Informationen: In 150 Bauphysik 6/96; sowie Reichardt, W.: Grundlagen der technischen Akustik; Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig; 1968).

Die oben beschriebenen Aufgaben werden gelöst durch ein mehrschichtiges Verbundmaterial, das mindestens eine aerogelhaltige Schicht und mindestens eine weitere Schicht aufweist, wobei die aerogelhaltige Schicht noch mindestens ein Bindemittel enthält.

Das erfindungsgemäße mehrschichtige Verbundmaterial weist also mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei Schichten auf.

Besonders bevorzugt ist ein Verbundmaterial mit drei Schichten und insbesondere ein Sandwichsystem, bei dem eine aerogelhaltige Schicht zwischen zwei weiteren Schichten angeordnet ist.

Der Anteil der Aerogel-Partikel in der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht sollte im allgemeinen im Bereich von 5 bis 97 Vol.-% liegen.

Bei einem Gehalt an Aerogel-Partikeln, der signifikant unter 5 Vol.-% in der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht liegt, würde aufgrund des niedrigen Anteils der Aerogel-Partikel im Verbundmaterial deren positive Eigenschaften in hohem Maße verloren gehen. Ein solches Verbundmaterial würde nicht mehr niedrige Dichten und Wärmeleitfähigkeiten aufweisen.

Ein Gehalt an Aerogel-Partikel, der signifikant über 97 Vol.-% liegt, würde zu einem Gehalt an Bindemittel von unter 3 Vol.-% führen. In diesem Fall wäre dessen Anteil zu niedrig, um eine ausreichende Verbindung der Aerogel-Partikel untereinander sowie mechanische Druck- und Biegefestigkeit zu gewährleisten.

In der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht liegt der Anteil der Aerogel-Partikel vorzugsweise im Bereich von 40 bis 95 Vol.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 95 Vol.-%.

Ein besonders hoher Anteil an Aerogel-Partikel in der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht des Verbundmaterials läßt sich durch Verwendung einer bimodalen Verteilung der Korngrößen erreichen. Eine weitere Möglichkeit, einen besonders hohen Anteil an Aerogel-Partikel in der

mindestens einen aerogelhaltigen Schicht des Verbundmaterials zu erreichen, ist die Verwendung von Aerogel-Partikel, die eine logarithmische Normalverteilung der Korngröße aufweisen.

Um darüber hinaus einen möglichst hohen Füllgrad zu erreichen, ist es ebenfalls günstig, wenn die Aerogel-Partikel klein sind im Verhältnis zur Gesamtdicke der aerogelhaltigen Schicht.

Die Größe der Aerogel-Partikel in der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht im Verbundmaterial liegt vorzugsweise im Bereich von 250 μm bis 10 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 250 μm bis 5 mm und insbesondere im Bereich von 250 μm bis 2 mm. Die Größe der Aerogel-Partikel bezieht sich dabei auf den mittleren Durchmesser des einzelnen Aerogel-Teilchens, da die Aerogel-Teilchen herstellungsbedingt, beispielsweise durch Mahlen, nicht notwendigerweise eine im wesentlichen sphärische Form aufweisen müssen.

Im allgemeinen verwendete Aerogele für die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien sind solche auf Basis von Metalloxiden, die für die Sol-Gel-Technik geeignet sind (C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, 1990, Kap. 2 und 3), wie beispielsweise Si- oder Al-Verbindungen, oder solche auf der Basis organischer Stoffe, die für die Sol-Gel-Technik geeignet sind, wie z. B. Melaminformaldehydkondensate (US-A-5,086,085) oder Resorcinformaldehydkondensate (US-A-4,873,218). Die Verbundmaterialien können auch auf Mischungen der oben genannten Materialien basieren. Bevorzugt verwendet werden Aerogele, enthaltend Si-Verbindungen und insbesondere SiO_2 -Aerogele.

Zur Reduktion des Strahlungsbeitrags der Wärmeleitfähigkeit kann das Aerogel IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß, Titandioxid, Eisenoxide oder Zirkondioxid sowie Mischungen derselben, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Aerogel-Partikel dauerhaft hydrophobe Oberflächengruppen auf. Geeignete Gruppen zur dauerhaften Hydrophobisierung sind beispielsweise Silylgruppen der allgemeinen Formel $-Si(R)_n$, wobei $n = 1, 2$ oder 3 ist, vorzugsweise trisubstituierte Silylgruppen, wobei die Reste R im allgemeinen unabhängig voneinander gleich oder verschieden je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl, besonders bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, sind. Besonders vorteilhaft zur dauerhaften Hydrophobisierung des Aerogels ist die Verwendung von Trimethylsilylgruppen. Die Einbringung dieser Gruppen kann, wie z. B. in der WO 94/25149 oder der deutschen Patentanmeldung P 196 48 798.6 beschrieben, erfolgen, oder durch Gasphasenreaktion zwischen dem Aerogel und beispielsweise einem aktivierten Trialkylsilanderivat, wie z.B. einem Chlortrialkylsilan oder einem Hexaalkyldisilazan (vergleiche R. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & Sons, 1979), geschehen. Verglichen mit OH-Gruppen vermindern die so hergestellten hydrophoben Oberflächengruppen weiterhin den dielektrischen Verlustfaktor und die Dielektrizitätskonstante.

Aerogel-Partikel mit hydrophilen Oberflächengruppen können je nach Luftfeuchtigkeit Wasser adsorbieren, was dazu führt, daß die Dielektrizitätskonstante und der dielektrische Verlustfaktor mit der Luftfeuchtigkeit variieren können. Dies ist für elektronische Anwendungen oft nicht erwünscht. Die Verwendung von Aerogel-Partikeln mit hydrophoben Oberflächengruppen verhindert diese Variation, da kein Wasser adsorbiert wird. Die Auswahl der Reste richtet sich außerdem nach der typischen Anwendungstemperatur.

Werden Aerogel-Partikel mit hydrophoben Oberflächengruppen in

Verbindung mit hydrophoben Bindemitteln verwendet, erhält man ein hydrophobes Verbundmaterial.

Darüber hinaus gilt, daß die thermische Leitfähigkeit der Aerogele mit zunehmender Porosität und abnehmender Dichte abnimmt. Bevorzugt sind deshalb Aerogele mit Porositäten über 60 % und Dichten unter $0,6 \text{ g/cm}^3$. Besonders bevorzugt sind Aerogele mit Dichten unter $0,2 \text{ g/cm}^3$, ganz besonders bevorzugt sind Aerogele mit Dichten zwischen $0,16$ und $0,10 \text{ g/cm}^3$.

Das Bindemittel in der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht bildet eine Matrix, die die Aerogel-Partikel verbindet bzw. umschließt und sich als durchgehende Phase durch die mindestens eine aerogelhaltige Schicht, sowie gegebenenfalls durch das gesamte Verbundmaterial zieht.

Grundsätzlich sind alle bekannten Bindemittel zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundmaterialien geeignet. Bindemittel mit niedriger Wärmeleitfähigkeit sind jedoch bevorzugt. Dabei ist nicht entscheidend, ob das Bindemittel amorph, semikristallin und/oder kristallin vorliegt. Das Bindemittel wird entweder in flüssiger Form, d. h. als Flüssigkeit, Schmelze, Lösung, Dispersion oder Suspension verwendet oder aber als festes Pulver eingesetzt.

Bindemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung können z.B. sowohl physikalisch abbindende als auch chemisch härtende Einkomponenten-Klebstoffe sowie chemisch härtende Zwei- bzw. Mehrkomponenten-Klebstoffe sein. Als Beispiele für solche Bindemittel seien hier Schmelzklebstoffe, Dispersionsklebstoffe, Lösemittelklebstoffe, Plastisole, wärmehärtende Epoxidharze, reaktive Schmelzklebstoffe wie Ethylenvinylacetat-Copolymere und Polyamide, Formaldehydkondensate, Polyimide, Polybenzimidazole,

Cyanacrylate, Polyvinylalkohole, Polyvinylbutyrale, Polyethylenwachse, anaerobe Klebstoffe, feuchtigkeitshärtende Silikone sowie licht- und UV-härtende Systeme, Methacrylate, Zweikomponenten-Silikone, kalthärtende Epoxidharze und kalthärtende Polyurethane genannt.

Weiterhin können Bindemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung z.B. auch transparente oder transluzente Kunststoffe wie Polymethylmethacrylate (PMMA, z.B. Degalan®, Plexiglas®), Cycloolefin-Copolymere (COC, z.B. Topas®), Polyvinylbutyrale (z.B. Mowital®), Polycarbonate und Polyethylenterephthalate (PET, z.B. Hostaglas®) sein, wobei Polyvinylbutyrale, Polyvinylalkohole und Polymethylmethacrylate bevorzugt sind.

Darüber hinaus können Bindemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung auch fasriger Natur sein, wie z.B. Bikomponentenfasern.

Weiterhin können die Bindemittel auch geschäumt vorliegen.

Das Bindemittel in der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht wird im allgemeinen in einer Menge von 3 bis 95 Vol.-% des Verbundmaterials verwendet, vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 60 Vol.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 3 bis 40 Vol.-% und insbesondere in einer Menge von 3 bis 20 Vol.-%. Die Auswahl des Bindemittels erfolgt je nach den gewünschten mechanischen und thermischen Eigenschaften des Verbundmaterials. Darüber hinaus wählt man vorzugsweise solche Bindemittel aus, die eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

Bei der Auswahl der Bindemittel wählt man darüber hinaus vorzugsweise solche Produkte aus, die im wesentlichen nicht in das Innere der porösen Aerogel-Partikel eindringen. Das Eindringen des Bindemittels in das Innere der Aerogel-Partikel kann neben der Auswahl des Bindemittels auch über die

Regelung der Temperatur sowie der Verarbeitungszeit beeinflusst werden.

Desweiteren kann die mindestens eine aerogelhaltige Schicht des Verbundmaterials auch noch bis zu 50 Vol.-% Füllstoffe, wie z. B. Holzmehl, Asbest und bevorzugt Cellulose, beispielsweise zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, enthalten. Vorzugsweise liegt der Anteil der Füllstoffe im Bereich von 0 bis 20 Vol.-%.

Weiterhin kann die mindestens eine aerogelhaltige Schicht des Verbundmaterials auch noch mindestens ein Fasermaterial enthalten. Der Zusatz an Fasern ist insbesondere für thermische Anwendungen und im Hinblick auf Ribbildung und Bruchfestigkeit vorteilhaft. Bevorzugte Fasern sind hier die für solche Zwecke dem Fachmann bekannten Materialien sowie die in der deutschen Patentanmeldung 195 33 564.3 beschriebenen. Die Eigenschaften, Besonderheiten und Mengenverhältnisse in Kombination mit Aerogelen sind in der gleichen Patentanmeldung beschrieben.

Gegenüber einem Material, das nur Aerogel-Partikel enthält, die über ihre Oberflächen durch ein Bindemittel verbunden oder in eine Bindermatrix eingelagert sind, führen überraschenderweise schon geringe Volumenanteile von Fasern bei gleichem Volumenanteil an Bindemittel zu einer wesentlichen mechanischen Verstärkung, da sie wesentliche Teile der Last übernehmen. Wird ein höherer Volumenanteil Fasern verwendet und nur wenig Bindemittel so kann ein poröses Material erhalten werden, in dem die durch das mindestens eine Bindemittel verbundenen Fasern ein mechanisch stabiles Gerüst bilden, in das die Aerogel-Partikel eingelagert sind. Die dann auftretenden Luftporen führen zu einer höheren Porosität und damit verbesserten Schalldämpfung.

Durch das mindestens eine Bindemittel werden entweder die Fasern und Aerogele untereinander und miteinander verbunden oder aber das mindestens eine Bindemittel dient als Matrixmaterial, in das die Fasern und die Aerogel-Partikel eingebettet sind.

Darüber hinaus können in der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht des Verbundmaterials in geringen Mengen noch Gleitmittel, wie z. B. Zinkstearat, Pigmente, wie z. B. Titandioxid, Weichmacher, wie z. B. Glycerin und o,p-Toluolsulfonamid und/oder saure bzw. säureabspaltende Härtungsbeschleuniger enthalten sein.

Weiterhin können auch sogenannte "coupling agents" eingesetzt werden. Sie bewirken einen besseren Kontakt des Bindemittels mit der Oberfläche der Aerogel-Partikel und können darüber hinaus eine feste Bindung sowohl mit den Aerogel-Partikeln als auch mit dem Bindemittel eingehen.

Die mindestens eine weitere Schicht des Verbundmaterials weist entweder kein Aerogel oder deutlich weniger Aerogel als die mindestens eine aerogelhaltige Schicht auf. Der Anteil der Aerogel-Partikel liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 40 Vol.-%. Enthält die mindestens eine weitere Schicht Aerogel-Partikel, so ist/sind sie bevorzugt wie die mindestens eine aerogelhaltige Schicht aufgebaut, jedoch mit entsprechend geänderten Mengenverhältnissen bezüglich der Aerogel-Partikel und der Bindemittel. Dabei kann jede Schicht aus anderen Materialien zusammengesetzt sein oder andere Mengenverhältnisse aufweisen.

Bevorzugt sind im allgemeinen Materialien, die eine gute und mechanisch stabile Verbindung zu der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht gewährleisten. Darüber hinaus sollten diese Schichten aus Materialien

bestehen, die ihrerseits eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

Wenn die weiteren Schichten kein Aerogel enthalten, können sie aus quasi jedem Material bestehen, wenn es sich mit der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht verbinden läßt. Hierfür können alle dem Fachmann bekannte Methoden verwendet werden. Bevorzugt sind hier vor allem die Materialien, die auch als Bindemittel in der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht enthalten sind sowie Schäume. Als Schäume können alle bekannten Schäume verwendet werden. Bevorzugt sind Schäume auf der Basis von Polyurethanen, Polyolefinen und Polystyrolen, wie in der EP-A 0 667 370 bzw. in der EP-A 0 489 319 offenbart sind. Es können auch beliebige Mischungen von Schäumen vorliegen.

Darüber hinaus sind Materialien bevorzugt, die im Fahrzeug-, Haus-, Wohnungs- und/oder Bürogebäudebau zum Innenausbau eingesetzt werden, wie z.B. Teppich, Estrich, Parkett, Tapete, PVC, Kunststoff, Fliesen und Steine.

Weiterhin kann die mechanische Festigkeit der mehrschichtigen Verbundsysteme durch Auflaminieren von Siebgeweben, Folien oder Hartfaserplatten auf die Plattenoberfläche verbessert werden. Die Siebgewebe, Folien oder Hartfaserplatten können sowohl nachträglich als auch bei der Herstellung des Verbundmaterials aufgebracht werden. Letzteres ist bevorzugt und kann beispielsweise in einem Arbeitsschritt durch Einlegen der Siebgewebe, Folien oder Hartfaserplatten in die Preßform und Auflegen auf die zu verpressende aerogelhaltige Preßmasse und anschließendes Verpressen unter Druck und Temperatur zu einer aerogelhaltigen Verbundplatte erfolgen.

Die Dicke der mindestens einen weiteren Schicht beträgt im allgemeinen

mehr als 100 μm , vorzugsweise mindestens 500 μm und insbesondere mindestens 1 mm. Trotzdem sollten diese Schichten jedoch dünn sein, insbesondere im Vergleich zu der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht, damit die Gesamtwärmeleitfähigkeit des Verbundmaterials möglichst gering ist.

Zur Reduktion des Strahlungsbeitrags der Wärmeleitfähigkeit kann das Verbundmaterial IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß, Titandioxid, Eisenoxide oder Zirkondioxid sowie Mischungen derselben enthalten, was besonders für Anwendungen bei hohen Temperaturen vorteilhaft ist.

Sollte das Verbundmaterial aufgrund der verwendeten Materialien bzw. Bindemittel und/oder aufgrund von hydrophilen Aerogel-Partikeln hydrophil sein, kann gegebenenfalls eine nachträgliche Behandlung erfolgen, die dem Verbundmaterial hydrophobe Eigenschaften verleiht. Dazu eignen sich alle dem Fachmann für diesen Zweck bekannten Stoffe, die dem Verbundmaterial eine hydrophobe Oberfläche verleihen, wie z. B. Lacke, Folien, Silylierungsmittel, Silikonharze, sowie anorganische und/oder organische Bindemittel.

Die erfindungsgemäßen, mehrschichtigen Verbundmaterialien weisen vorzugsweise eine Dichte von weniger als $0,6 \text{ g/cm}^3$ und vorzugsweise eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als 100 mW/mK auf. Besonders bevorzugt liegt die Wärmeleitfähigkeit unter 50 mW/mK und insbesondere im Bereich von 15 bis 40 mW/mK .

Die Brandklasse des nach der Trocknung erhaltenen Verbundmaterials wird durch die Brandklasse des Aerogels und/oder der anderen Bestandteile bestimmt. Um eine möglichst günstige Brandklasse des Verbundmaterials zu erhalten (schwer entflammbar oder unbrennbar), verwendet man bevorzugt

Materialien, die schwer entflammbar sind. Beispiele hierfür sind Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Silikonharzklebstoffe, Polyimid- und Polybenzimidazolharze, sowie Fasern aus nicht brennbarem Material, wie z.B. Mineral-, Glas- oder SiC-Fasern.

Darüber hinaus können zur Erreichung einer möglichst günstigen Brandklasse alle dem Fachmann bekannten Materialien und Methoden eingesetzt werden, wie z. B. Brandschutzfarben, -lacke, Folien und Kaschierungen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen, mehrschichtigen Verbundmaterialien können alle dem Fachmann bekannten Methoden und Verfahren angewendet werden.

Bevorzugt werden die mindestens eine aerogelhaltige und die mindestens eine weitere Schicht entweder gleichzeitig in einem Schritt hergestellt und miteinander verbunden oder getrennt hergestellt und anschließend miteinander verbunden. Das Verbinden kann dabei mittels mindestens einem separatem Bindemittel oder durch das mindestens eine in mindestens einer Schicht verwendete Bindemittel erfolgen.

In der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht werden die Aerogel-Partikel mittels mindestens einem Bindemittel miteinander verbunden. Die Verbindung der einzelnen Partikel miteinander kann dabei quasi punktförmig erfolgen. Eine solche oberflächliche Beschichtung kann beispielsweise durch Besprühen der Aerogel-Partikel mit dem Bindemittel erreicht werden. Die beschichteten Partikel werden dann beispielsweise in eine Form eingefüllt und in der Form ausgehärtet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zusätzlich auch das Zwickelvolumen zwischen den einzelnen Partikeln ganz oder teilweise vom

Bindemittel ausgefüllt. Eine solche Zusammensetzung läßt sich beispielsweise herstellen, indem man die Aerogel-Partikel und gegebenenfalls die Fasern mit dem Bindemittel mischt.

Das Mischen kann dabei in jeder nur denkbaren Weise durchgeführt werden. So ist es einerseits möglich, die mindestens zwei Komponenten gleichzeitig in die Mischvorrichtung einzubringen, andererseits kann aber auch eine der Komponenten vorgelegt und die andere(n) dann zugesetzt werden.

Auch die für das Mischen notwendige Mischvorrichtung ist in keinsten Weise beschränkt. Es kann jede dem Fachmann für diesen Zweck bekannte Mischvorrichtung verwendet werden.

Der Mischvorgang wird solange durchgeführt, bis eine annähernd gleichmäßige Verteilung der Aerogel-Partikel in der Zusammensetzung vorliegt. Dabei kann der Mischvorgang sowohl über die Zeitdauer, als auch beispielsweise über die Geschwindigkeit der Mischvorrichtung geregelt werden.

Danach erfolgt die Formgebung und das Aushärten des Gemisches in einer Form, was je nach Art des Bindemittels durch Erwärmen und/oder Verdampfen des verwendeten Lösungs- und/oder Dispersionsmittels, oder aber bei Verwendung von Schmelzklebern durch Abkühlen unter die Schmelztemperatur des Bindemittels erfolgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Gemisch verpreßt. Dabei ist es dem Fachmann möglich, für den jeweiligen Anwendungszweck die geeignete Presse und das geeignete Preßwerkzeug auszuwählen. Aufgrund des hohen Luftanteils der aerogelhaltigen Preßmassen ist der Einsatz von Vakuum-Pressen vorteilhaft. In einer bevorzugten Ausführungsform werden

die aerogelhaltigen Preßmassen zu Platten verpreßt. Dabei kann auch die mindestens eine weitere Schicht direkt mit verpreßt werden.

Um ein Anbacken der Preßmasse an die Preßstempel zu vermeiden, kann das zu verpressende Gemisch mit Trennpapier gegen die Preßstempel abgetrennt werden. Die mechanische Festigkeit der Verbundmaterialien kann durch Auflaminieren von Siebgeweben, Vliesen oder Papieren auf die Plattenoberfläche verbessert werden. Die Siebgewebe, Vliese bzw. Papiere können sowohl nachträglich auf die Platten aufgebracht werden, wobei die Siebgewebe, Vliese bzw. Papiere zuvor beispielsweise mit Melaminharzen imprägniert werden können und dann in einer beheizbaren Presse unter Druck mit den Plattenoberflächen verbunden werden, als auch, in einer bevorzugten Ausführungsform, in einem Arbeitsschritt durch Einlegen der Siebgewebe, Vliese bzw. Papiere, die gegebenenfalls zuvor mit Melaminharz imprägniert werden können, in die Preßform und Auflegen auf die zu verpressende Preßmasse und anschließend unter Druck und Temperatur zu einer Verbundplatte verpresst werden.

Das Verpressen findet in Abhängigkeit vom verwendeten Bindemittel im allgemeinen bei Pressdrücken von 1 bis 1000 bar und Temperaturen von 0 bis 300° C in beliebigen Formen statt.

Die weiteren Schichten werden analog den aerogelhaltigen Schichten hergestellt, wenn es sich um die gleichen Bindemittel handelt. Werden diese Schichten geschäumt oder enthalten diese Schichten andere Materialien als die aerogelhaltigen Schichten, so können diese nach dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden.

Bei den erfindungsgemäßen Verbundmaterialien, die einen besonders hohen Volumenanteil an Aerogel-Partikeln enthalten und deren Wärmeleitfähigkeit

entsprechend schlecht ist, kann zusätzlich mit Hilfe geeigneter Strahlungsquellen Wärme in die Platten gebracht werden. Koppelt, wie z.B. im Falle von Polyvinylbutyralen, das verwendete Bindemittel mit Mikrowellen, so ist diese Strahlungsquelle bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien eignen sich nach ihrer Härtung aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit als Wärmeisolationsmaterialien.

Weiterhin eignen sich die Verbundmaterialien als Schalldämmmaterialien, vorzugsweise zur Körper- bzw. Trittschalldämmung.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Die hydrophoben Aerogele wurden analog dem in der DE-A-43 42 548 offenbarten Verfahren hergestellt.

Die Wärmeleitfähigkeiten der Aerogel-Granulate wurden mit einer Heizdrahtmethode (siehe z.B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267 - 274 (1989)) gemessen.

Die Wärmeleitfähigkeiten der Formkörper wurden nach DIN 52612 gemessen.

Als Maß für die Verbesserung der Körper- bzw. Trittschalldämmung wurde das Trittschallverbesserungsmaß nach DIN 52210 bestimmt.

Beispiel 1

Formkörper aus Aerogel und Polyvinylbutyral

Es werden 80 Vol.-% hydrophobes Aerogel-Granulat und 20 Vol.-%

Polyvinylbutyralpulver Mowital® (Polymer F) innig vermischt. Das hydrophobe Aerogelgranulat hat eine Korngröße kleiner 500 μm , eine Schüttdichte von 75 kg/m^3 , eine BET-Oberfläche von 640 m^2/g und eine Wärmeleitfähigkeit von 11 $\text{mW}/\text{m K}$.

Der Boden und der Deckel der Preßform mit einer Grundfläche von 30 cm x 30 cm wird mit Trennpapier ausgelegt. Auf dem Boden wird so viel Polyvinylbutyralpulver Mowital® (Polymer F) verteilt, daß sich durch das anschließende Pressen eine 2 mm dicke, kompakte Schicht aus Polyvinylbutyral bildet. Darauf wird die aerogelhaltige Preßmasse gleichmäßig verteilt und noch einmal soviel Polyvinylbutyralpulver Mowital® (Polymer F) darauf gegeben, daß sich auch oben nach dem Pressen eine 2 mm dicke, kompakte Schicht aus Polyvinylbutyral bildet. Anschließend wird bei 220°C für 30 Minuten auf eine Dicke von 18 mm gepreßt.

Der erhaltene Formkörper hat eine Dichte von 380 kg/m^3 und eine Wärmeleitfähigkeit von 33 mW/mK . Das Trittschallverbesserungsmaß beträgt 18 dB.

Beispiel 2

Formkörper aus Aerogel und Polyvinylbutyral

Es werden 90 Vol.-% hydrophobes Aerogel-Granulat aus Beispiel 1 und 10 Vol.-% Polyvinylbutyralpulver Mowital® (Polymer F) innig vermischt.

Der Boden und der Deckel der Preßform mit einer Grundfläche von 30 cm x 30 cm wird mit Trennpapier ausgelegt. Auf dem Boden wird so viel Polyvinylbutyralpulver Mowital® (Polymer F) verteilt, daß sich durch das anschließende Pressen eine 2 mm dicke, kompakte Schicht aus

Polyvinylbutyral bildet. Darauf wird die aerogelhaltige Preßmasse gleichmäßig verteilt und noch einmal soviel Polyvinylbutyralpulver Mowital® (Polymer F) darauf gegeben, daß sich auch oben nach dem Pressen eine 2 mm dicke, kompakte Schicht aus Polyvinylbutyral bildet. Anschließend wird bei 220°C für 30 Minuten auf eine Dicke von 18 mm gepreßt.

Der erhaltene Formkörper hat eine Dichte von 335 kg/m³ und eine Wärmeleitfähigkeit von 26 mW/mK. Das Trittschallverbesserungsmaß beträgt 20 dB.

Beispiel 3

Formkörper aus Aerogel und Polyvinylbutyral

Es werden 95 Vol.-% hydrophobes Aerogel-Granulat aus Beispiel 1 und 5 Vol.-% Polyvinylbutyralpulver Mowital® (Polymer F) innig vermischt.

Der Boden und der Deckel der Preßform mit einer Grundfläche von 30 cm x 30 cm wird mit Trennpapier ausgelegt. Auf dem Boden wird so viel Polyvinylbutyralpulver Mowital® (Polymer F) verteilt, daß sich durch das anschließende Pressen eine 2 mm dicke, kompakte Schicht aus Polyvinylbutyral bildet. Darauf wird die aerogelhaltige Preßmasse gleichmäßig verteilt und noch einmal soviel Polyvinylbutyralpulver Mowital® (Polymer F) darauf gegeben, daß sich auch oben nach dem Pressen eine 2 mm dicke, kompakte Schicht aus Polyvinylbutyral bildet. Anschließend wird bei 220°C für 30 Minuten auf eine Dicke von 18 mm gepreßt.

Der erhaltene Formkörper hat eine Dichte von 266 kg/m³ und eine Wärmeleitfähigkeit von 21 mW/mK. Das Trittschallverbesserungsmaß beträgt 22 dB.

Beispiel 4

Formkörper aus Aerogel, Polyvinylbutyral und Fasern

Es werden 90 Vol.-% hydrophobes Aerogel-Granulat aus Beispiel 1, 8 Vol.-% Polyvinylbutyralpulver Mowital® (Polymer F) und 2 Vol.-% Trevira® Hochfest Fasern innig vermischt.

Der Boden und der Deckel der Preßform mit einer Grundfläche von 30 cm x 30 cm wird mit Trennpapier ausgelegt. Auf dem Boden wird so viel Polyvinylbutyralpulver Mowital® (Polymer F) verteilt, daß sich durch das anschließende Pressen eine 2 mm dicke, kompakte Schicht aus Polyvinylbutyral bildet. Darauf wird die aerogelhaltige Preßmasse gleichmäßig verteilt und noch einmal soviel Polyvinylbutyralpulver Mowital® (Polymer F) darauf gegeben, daß sich auch oben nach dem Pressen eine 2 mm dicke, kompakte Schicht aus Polyvinylbutyral bildet. Anschließend wird bei 220°C für 30 Minuten auf eine Dicke von 18 mm gepreßt.

Der erhaltene Formkörper hat eine Dichte von 301 kg/m³ und eine Wärmeleitfähigkeit von 22 mW/mK. Das Trittschallverbesserungsmaß beträgt 24 dB.

Patentansprüche:

1. Mehrschichtiges Verbundmaterial, das mindestens eine aerogelhaltige Schicht und mindestens eine weitere Schicht aufweist, wobei die mindestens eine aerogelhaltige Schicht noch mindestens ein Bindemittel enthält.
2. Verbundmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens drei Schichten aufweist.
3. Verbundmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Sandwichstruktur aufweist, bei der eine aerogelhaltige Schicht zwischen zwei weitere Schichten angeordnet ist.
4. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Aerogel-Partikel in der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht im Bereich von 5 bis 97 Vol.-% liegt.
5. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Aerogel-Partikel im Bereich von 250 µm bis 10 mm liegt.
6. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Aerogel-Partikel solche die Si-Verbindungen enthalten, vorzugsweise SiO₂-Aerogele, verwendet werden.
7. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aerogel-Partikel

dauerhaft hydrophobe Oberflächengruppen aufweisen.

8. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aerogel-Partikel Porositäten über 60 % und Dichten unter 0,6 g/cm³ aufweisen.
9. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Bindemittel in der mindestens einen aerogelhaltigen Schicht im Bereich von 3 bis 95 Vol.-% liegt.
10. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel physikalisch abbindende Einkomponenten-Klebstoffe, chemisch härtende Einkomponenten-Klebstoffe und/oder chemisch härtende Zwei- bzw. Mehrkomponenten-Klebstoffe verwendet werden.
11. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine aerogelhaltige Schicht zusätzlich mindestens ein Fasermaterial enthält.
12. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine aerogelhaltige Schicht bis zu 50 Vol.-% Füllstoffe enthält.
13. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine weitere Schicht zusätzlich auch Aerogel-Partikel und/oder mindestens ein Bindemittel enthält.
14. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der vorhergehenden

Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbundmaterial und/oder die Aerogel-Partikel IR-Trübungsmittel enthält.

15. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als 100 mW/mK aufweist.
16. Verwendung eines Verbundmaterials gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Wärme- und/oder Schalldämmung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C04B14/06 C04B30/02 B32B27/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 97 10187 A (HOECHST AG) 20 March 1997 see page 15, line 17 - line 29; claims	1-11, 14-16
Y	WO 96 15998 A (HOECHST AG) 30 May 1996 cited in the application see page 10, paragraph 5 - page 11, paragraph 2; claims 1,4-8,10	1-11, 14-16
Y	DE 44 37 424 A (HOECHST AG) 25 April 1996 cited in the application see the whole document	1-11, 14-16
A	DE 195 07 732 A (HOECHST AG) 12 September 1996 cited in the application see the whole document	1-3,6-8, 11,14-16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 1998

Date of mailing of the international search report

05/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Theodoridou, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00329

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9710187 A	20-03-1997	DE 19533565 A DE 19622865 A NO 980904 A	13-03-1997 11-12-1997 02-03-1998
WO 9615998 A	30-05-1996	AU 4175296 A CA 2205845 A EP 0793626 A FI 972164 A NO 972315 A PL 320456 A	17-06-1996 30-05-1996 10-09-1997 21-07-1997 26-06-1997 29-09-1997
DE 4437424 A	25-04-1996	WO 9612683 A EP 0787112 A NO 971792 A	02-05-1996 06-08-1997 18-04-1997
DE 19507732 A	12-09-1996	AU 5103296 A CA 2214791 A WO 9627726 A EP 0839253 A NO 973726 A PL 322166 A	23-09-1996 12-09-1996 12-09-1996 06-05-1998 13-08-1997 19-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00329

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C04B14/06 C04B30/02 B32B27/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C04B B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 97 10187 A (HOECHST AG) 20.März 1997 siehe Seite 15, Zeile 17 - Zeile 29; Ansprüche	1-11, 14-16
Y	WO 96 15998 A (HOECHST AG) 30.Mai 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 10, Absatz 5 - Seite 11, Absatz 2; Ansprüche 1,4-8,10	1-11, 14-16
Y	DE 44 37 424 A (HOECHST AG) 25.April 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-11, 14-16
A	DE 195 07 732 A (HOECHST AG) 12.September 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-3,6-8, 11,14-16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28.Mai 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Theodoridou, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00329

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9710187 A	20-03-1997	DE 19533565 A	13-03-1997
		DE 19622865 A	11-12-1997
		NO 980904 A	02-03-1998
WO 9615998 A	30-05-1996	AU 4175296 A	17-06-1996
		CA 2205845 A	30-05-1996
		EP 0793626 A	10-09-1997
		FI 972164 A	21-07-1997
		NO 972315 A	26-06-1997
		PL 320456 A	29-09-1997
DE 4437424 A	25-04-1996	WO 9612683 A	02-05-1996
		EP 0787112 A	06-08-1997
		NO 971792 A	18-04-1997
DE 19507732 A	12-09-1996	AU 5103296 A	23-09-1996
		CA 2214791 A	12-09-1996
		WO 9627726 A	12-09-1996
		EP 0839253 A	06-05-1998
		NO 973726 A	13-08-1997
		PL 322166 A	19-01-1998